日本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 3月25日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-082136

[ST. 10/C]:

[JP2003-082136]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社リコー

2004年 1月 5日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

0301265

【提出日】

平成15年 3月25日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G03G 09/113

【発明の名称】

静電潜像現像用キャリア、静電潜像現像剤、およびプロ

セスカートリッジ

【請求項の数】

15

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

高橋 宏明

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

山口 公利

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

田中 元治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

今橋 直樹

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

小番 昭宏

【特許出願人】

【識別番号】

000006747

【氏名又は名称】

株式会社リコー

【代表者】

桜井 正光

【代理人】

【識別番号】

100105681

【弁理士】

【氏名又は名称】

武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】

予納

【予納台帳番号】

039653

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリア、静電潜像現像剤、およびプロセスカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性を有する芯材表面に被覆層を有し、該被覆層が(i)N ーアルコキシアルキル化ポリアミドと、(ii)少なくともシラノール基およびまたは加水分解可能な基を有するシリコーンを含む前記Nーアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な1種類以上の樹脂と、(iii)アミノシランカップリング剤の混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項2】 前記アミノシランカップリング剤のアミノ当量が170~2 30であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項3】 前記ポリアミドがメトキシ化率20%~70%のN-メトキシメチル化ポリアミドであることを特徴とする請求項1または2に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項4】 前記被覆層中に沸点が100℃以上の固体有機酸を含有する ことを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項5】 前記被覆層中にメチロールメラミンを有することを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項6】 前記被覆層中にメチロールベンゾグアナミンを有することを 特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項7】 フェノール樹脂による架橋成分を有することを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項8】 印加電界50V/mmにおける電気抵抗率のLogRが14以上であり、250V/mmにおける電気抵抗率のLogRが16以下であることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項9】 前記被覆層中に抵抗率 $10^{-3} \sim 10^{8}$ $\Omega \cdot c$ mの低抵抗物質を含有することを特徴とする請求項1 乃至8 の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項10】 前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする 請求項9に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項11】 前記被覆層中に硬質微粒子を有することを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項12】 前記被覆層中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子がSi、Ti、Alの何れかの酸化物であることを特徴とする請求項11に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項13】 前記被覆層中の金属酸化物粒子の含有量が被覆層重量の5%~70%の範囲であることを特徴とする請求項12に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項14】 請求項1乃至13の何れかに記載の静電潜像現像用キャリアと静電潜像現像用トナーとからなる静電潜像現像剤。

【請求項15】 感光体と、この感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、前記感光体の表面に形成される静電潜像を請求項14に記載の静電潜像現像剤を用いて現像する現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真法、静電記録法に用いられる二成分現像剤に用いられる静電 潜像現像用キャリア、それを用いた静電潜像現像剤、およびプロセスカートリッ ジに関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いるプリント装置は急速にカラー化が進み、また、そのプリント速度の高速化が進んでいる。

従来から、二成分現像法は高速なプリントに適し、非磁性トナーの取り扱いが容易なため、フルカラー画像の形成装置にも広く利用されてきた。しかし、フルカラープリント装置は装置内に複数の現像装置を備える必要があり、モノクロ機

3/

に比べ、装置が大型化し、重量が大きくなるなどの欠点があった。特に二成分現像装置は、一成分現像装置に比べ、トナーとは別に現像剤の収納容積と、その攪拌機構を具備する必要があり、現像ユニットの小型化のためには、現像剤量の少量化が必須であった。

[0003]

現像剤中のキャリアは現像装置内でトナーとの摩擦、スリーブやブレードなどの摺擦部材、規制部材やスクリュー、パドルなどの攪拌搬送部材により機械的な摩擦や衝撃を繰り返し受けている。現像剤を少量化することは、プリント枚数あたりのトナーとキャリアの摩擦機会の増加、キャリアが現像部を通過する頻度の増加を意味し、結果として現像ユニット内のキャリアの疲労が急速に進行する。プリント速度の高速化も相まって、キャリアの耐久性、特にキャリア表層の被覆層の高い耐磨耗性とトナーや他部材によるキャリア表面の汚染(スペント)を防ぎながら、長期間に亘って、速やかな帯電性を維持することが以前にも増して重要になってきている。

[0004]

最近のデジタル複写機やプリンタでは負極性に帯電した感光体を用いて、ネガポジ現像を行なう場合が多く、負極性に帯電したトナーを用いる場合が多い。トナーを負に帯電するために、キャリア被覆層中に窒素を含有する有機化合物を含有させる例が多く知られている。

例えば、シリコーン樹脂にアミノシランカップリング剤を混合して用いる例や、ある種の酸アミドを内添する例、メラミン、グアナミンなどのアミノ化合物やその誘導体を内添する方法、アミノ基を有するアクリルの共重合体などを被覆層に用いる方法などである。

こうした窒素含有有機材料をコート材料として用いる例として、従来から、ポリアミドを用いる例が開示されている(例えば、特許文献1)。

しかし、ナイロンに代表されるポリアミド樹脂は、一般にトナーに負帯電性を 付与するには、好ましい材料であるが、その多くが溶媒溶解性に乏しいため、溶 液を塗布するなど簡易な方法で層形成することが困難であったり、ポリアミド自 体の耐磨耗性が充分でないなどの問題点もあった。

[0005]

そこで、ポリアミドを溶媒可溶化して用いる例として、アミド結合の水素原子をアルコキシ化、アルコキシアルキル化して用いる例が開示され(例えば、特許文献2~6)、そうしたポリアミドを主鎖に有するグラフトポリマーを用いる例が開示されている(例えば、特許文献7、8参照。)が、主成分にこうしたポリアミドを用いた被覆層は被覆層の耐磨耗性において充分とはいえなかった。

また、N-メトキシメチル化ポリアミドを含有し、表面抵抗が13Ω・cm以下のものを用いることが示されており、ポリアミドを一部メトキシメチル化することによって、被覆層抵抗を低抵抗化することが示されている(例えば、特許文献9参照。)が、残留メトキシ基によるキャリアの低抵抗化はメトキシ基の高い水親和性によりもたらされるものであり、帯電量の環境変動性、現像剤帯電量の保存低下が大きいなどの不具合があった。

これらの問題を解決するために、N-アルコキシアルキル化ポリアミドと、少なくともシラノール基およびまたは加水分解可能な基を有するシリコーンを含む前記N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な1種類以上の樹脂を含有するコート剤が検討されているが、コーティング時にキャリア同士の凝集が起こりやすく、コート上がり品の製品収率が悪いという不具合があった。

[0006]

【特許文献1】

特開昭49-115549号公報(第1頁左下欄第3行目~第6行目の特許請求の範囲、第2頁右上欄第19行目~左下欄第16行目)

【特許文献2】

特開平1-118150号公報(第1頁左下欄第4行目~末行目の特許請求の範囲第1項)

【特許文献3】

特開平1-118151号公報(第1頁左下欄第4行目~右上欄第1行目の特許請求の範囲第1項)

【特許文献4】

特開平4-188160号公報(第1頁左下欄第4行目~第7行目の



特許請求の範囲、第3頁右上欄第6行目~第12行目、第3頁右下欄第4行目~ 第14行目)

【特許文献5】

特開2001-201894号公報(第2頁第1欄第1行目~第45 行目の特許請求の範囲)

【特許文献6】

特許第3044390号公報(第1頁第1欄第1行目~第9行目の請求項1、第3頁第5欄第8行目~第13行目、第3頁第6欄第2行目~第8行目、第3頁第6欄第19行目~第34行目)

【特許文献7】

特許第2835971号公報(第1頁第1欄第1行目~第2頁第11 行目の特許請求の範囲、第3頁第5欄第41行目~第4頁第7欄第22行目)

【特許文献8】

特許第2835972号公報(第1頁第1欄第1行目~第2欄第10 行目の特許請求の範囲、第3頁第6欄第13行目~第43行目)

【特許文献9】

特許第02932192号公報(第1頁第1欄第1行目~第2欄第9行目の特許請求の範囲、第2頁第4欄第42行目~第3頁第6欄第7行目、第3頁第5欄第46行目~第6欄第35行目)

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の課題を解決することにある。即ち、長期に亘り安定した帯電付与能力を有し、かつ、被覆層の耐摩耗性や、磁性を有する微粉体と被覆層との接着性に優れ、コートキャリアの製品収率も高く、トナー組成物のスペントによる帯電変動のない静電潜像現像用キャリアを提供することにある。また、帯電性の環境変動、放置帯電量低下を抑制し、さまざまな使用環境においても画像濃度変動、地肌汚れ、トナーによる機内汚染などの不具合がなく、良質な画像を得ることができる静電潜像現像用キャリアを提供することにある。さらに、この静電潜像現像用キャリアを用いた静電潜像用現像剤、およびプロセスカートリ

ッジを提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】

本発明において、Nーアルコキシアルキル化ポリアミドと、少なくともシラノール基およびまたは加水分解可能な基を有するシリコーンを含む前記Nーアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な1種類以上の樹脂に、さらにアミノシランカップリング剤を反応させて得られる縮合物をコート剤として用いた場合には、トナー組成物のスペントによる帯電変動がなく、帯電性の環境変動、放置帯電量低下が抑制され、さまざまな使用環境においても画像濃度変動、地肌汚れ、トナーによる機内汚染などの不具合がなく、良質な画像を得ることができる静電潜像現像用キャリアを、コーティング時にキャリア同士の凝集が起こり難く、コート上がり品の良好な製品収率で得ることが見い出された。

したがって、上記課題は、本発明の(1)「磁性を有する芯材表面に被覆層を有し、該被覆層が(i)Nーアルコキシアルキル化ポリアミドと、(ii)少なくともシラノール基およびまたは加水分解可能な基を有するシリコーンを含む前記Nーアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な1種類以上の樹脂と、(iii)アミノシランカップリング剤の混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリアー;

- (2) 「前記アミノシランカップリング剤のアミノ当量が170~230である ことを特徴とする前記第(1)項に記載の静電潜像現像用キャリア」;
- (3) 「前記ポリアミドがメトキシ化率20%~70%のN-メトキシメチル化ポリアミドであることを特徴とする前記第(1)項または第(2)項に記載の静電潜像現像用キャリア」;
- (4) 「前記被覆層中に沸点が100℃以上の固体有機酸を含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア」;
- (5) 「前記被覆層中にメチロールメラミンを有することを特徴とする前記第(1) 項乃至第(4) 項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア|;
- (6) 「前記被覆層中にメチロールベンゾグアナミンを有することを特徴とする

前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア」;

- (7) 「フェノール樹脂による架橋成分を有することを特徴とする第(1)項乃 至第(6)項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア|;
- (8) 「印加電界50V/mmにおける電気抵抗率のLogRが14以上であり、250V/mmにおける電気抵抗率のLogRが16以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア」
- (9) 「前記被覆層中に抵抗率 $10^{-3}\sim10^{8}\Omega$ ・c mの低抵抗物質を含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア」;
- (10) 「前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする前記第(9)項に記載の静電潜像現像用キャリア|;
- (11) 「前記被覆層中に硬質微粒子を有することを特徴とする前記第(1)項 乃至第(10)項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリア|;
- (12) 「前記被覆層中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子がSi、Ti、Alの何れかの酸化物であることを特徴とする前記第(11)項に記載の静電潜像現像用キャリア|;
- (13) 「前記被覆層中の金属酸化物粒子の含有量が被覆層重量の5%~70%の範囲であることを特徴とする前記第(12)項に記載の静電潜像現像用キャリアーにより達成される。

[0009]

また上記課題は、本発明の(14)「前記第(1)項乃至第(13)項の何れかに記載の静電潜像現像用キャリアと静電潜像現像用トナーとからなる静電潜像現像剤」;

(15) 「感光体と、この感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、前記感光体の表面に形成される静電潜像を前記第(14)項に記載の静電潜像現像剤を用いて現像する現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ」により達成される。

[0010]



本発明に用いられるポリアミドとしては、主鎖のアミド結合の水素原子をアルコキシアルキル化した、溶媒可溶化ポリアミドが挙げられ、これを用い、該ポリアミドの低級アルコール溶液と、該ポリアミドと反応性を有する樹脂を1種もしくは複数種および必要に応じて架橋を促進する触媒を混合溶解して調製したコート液を磁性を有するキャリア芯材に塗布、乾燥し、加熱硬化することによって被覆層を形成する。ここでいうポリアミドとは、一般的な、ジカルボン酸とジアミンから得られるものや、各種のラクタムの開環縮重合によりなるポリアミドなどである。

例えば、ポリアミドのメトキシメチル化の方法としては、蟻酸のようなポリアミド溶解可能な酸性雰囲気中、メタノールなどの低級アルコールの存在下で、ホルマリンと反応させることにより行なう。

こうして得られたメトキシメチル化ポリアミドは、その反応比に応じてメタノールなど低級アルコールに対する溶解性が向上するため、キャリア表面に被覆層形成することが容易になる。また、該ポリアミドは未架橋の状態ではゴム弾性を示し、適当な酸触媒の存在下で加熱することにより、自己のメトキシ基と主鎖のアミド結合の活性水素との間で縮合することにより、架橋し硬度が増す。これをシラノール縮合性シリコーンと混合して、キャリア被覆層として塗布し、同じく酸触媒の存在下で加熱することにより、シリコーンとポリアミド間の相互の架橋構造を有する被覆層が形成される。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

本発明では更に、この被覆層中に金属酸化物粒子を混合せしめることにより、 その被覆層強度を一層強靭なものとする。被覆層中への金属酸化物粒子の導入は 、例えば、次のように行なう。

可溶化ポリアミドをメタノール中に、必要に応じて加熱しながら溶解する。 溶解した溶液に、金属酸化物粒子を混合し、ホモジナイザーのような分散装置 を用いて均一に分散する。

該分散溶液を別途用意したシラノール縮合性シリコーンの非水溶媒溶液と混合、同様にホモジナイザーで攪拌し、適宜帯電調整剤、抵抗調整剤を混合し、キャ

リア芯材に塗布する。

[0012]

ここで本発明に用いられるポリアミドの例を示すと、例えばジアミンとしては 1, 6 - α + サンジアミン、1, 8 - α - α

[0013]

ポリアミドの可溶化のためのアルキルアルコキシ化処理は、アミド結合の活性 水素の置換率にして20~70mol%程度がよい。これより少ない場合には、 アルコール可溶性が乏しく、被覆層形成時に析出したり、被覆層形成後に偏析す るなどの不具合がある。70%より多いと、被覆層密度が低下し、磨耗性が悪化 する。金属酸化物粒子を添加した場合においても同様である。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

本発明で用いるアミノシランカップリング剤は、1級、2級、3級の何れかのアミノ基を含有するシランカップリング剤である。さらに、前記アミノシランカップリング剤のアミノ当量は170~230であることが好ましい。ここでいうアミノ当量とはアミノシランカップリング剤の分子量をアミノシランカップリング剤に含まれる窒素の元素の数で割った値である。アミノ当量が170以上のアミノシランカップリング剤を使用することによりランニングによる帯電量の低下がさらに改善される。またアミノ当量が大きいと、アミノ当量が小さい場合と同等の製品収率を得るのに添加量が多くなるので、好ましくはアミノ当量が230

以下である。アミノシランカップリング剤のアミノ当量が170~230である ことが望ましい。

典型的なアミノシランカップリング剤としては以下のようなものがある

[0015]

【表1】

	MW	アショ量
H ₂ N (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	179.3	179.3
$H_2N (CH_2)_3Si (OC_2H_5)_3$	221.4	221.4
$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(CH_8)_2(OC_2H_8)$	161.3	161.3
$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$	191.3	191.3
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ Si (OCH ₃) ₃	194.3	97.2
$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)$ (OCH ₃) 2	206.4	103.2
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si (OCH ₃) ₃	224.4	111.2
$(CH_3)_{2}NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)$ $(OC_2H_5)_{2}$	219.4	219.4
(C ₄ H ₉) ₂ NC ₃ H ₆ Si(OCH ₃) ₃	291.6	291.6

[0016]

アミノシランカップリング剤の含有量は好ましくは、最表層を形成する樹脂中の0.1%以上20%以下であり、好ましくは0.5%~10%である。0.1%以下では帯電性が環境影響を受けやすくなり、20%を超える場合、微粉体表面との接着性が低下する。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

被覆層の充分な硬化を行なうために、酸性下で加温することが好ましいが、用いる酸触媒としては沸点が100℃以上の有機物の固体酸をコート剤溶液に含有させることが好ましい。触媒の沸点が100℃未満では、被覆層乾燥時に触媒の蒸発を伴い、架橋形成のための追加熱によって被覆層の硬化が充分に行なうことができない。中でも二塩基酸以上の多価カルボン酸化合物は好ましく用いられる

酸触媒の例としては、乳酸、ラウリン酸、クロトン酸、コハク酸、グルタール

酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、マロン酸、マレイン酸、イタコン酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ベンジルスルホン酸、トルエンスルホン酸などの代表的な有機酸、塩酸、硫酸、硝酸、次亜燐酸等の無機酸などを単独、もしくは、混合して用いることができるが、先の架橋反応を適切に進めるためには、少なくとも1種類の酸触媒が100℃以上の沸点を持つ固体の有機酸を含むものを用いればよい。

[0018]

ここでいう反応可能な樹脂とは、ポリアミド中に有するメトキシ基との縮合反 応性を有するアルコール、アルキロール、カルボン酸や、活性水素を有するアミ ノ基などを有する樹脂をいう。代表的には熱硬化性を示す樹脂が用いられる。中 でも、シリコーン樹脂はその被覆層強度とともに、得られる被覆層の表面エネル ギーが低いことから、キャリアにトナーが付着、汚染する、いわゆるスペント性 の抑制効果もあり、好ましく用いられる。用いるシリコーンとしては、シラノー ル基を有するシリコーン樹脂が用いられる。加熱によるシラノール基とポリアミ ドのメトキシ基間の架橋とともに、ポリアミドの触媒として用いる有機酸とのエ ステルが生成し、残留の酸触媒による帯電性の負極性化が抑制される。被覆層の 帯電量制御、および被覆層強度の向上の目的で、他の架橋型樹脂を混合させるこ とも可能である。なかでもヘキサメチロールメラミン、テトラメチロールベンゾ グアナミンに代表される、各種のアルキロールメラミン、およびそのアルキルエ ーテルなどの誘導体は、被覆層強度と高い帯電量とを同時に得られるため、好ま しく用いられる。被覆層強度の向上の目的で、微量のフェノール樹脂を含有させ ることも好ましい。フェノール樹脂の含有量は好ましくは、最表層を形成する樹 脂中の2%以上10%以下であり、好ましくは4%~8%である。2%以下では 被覆層強度の向上効果が得られず、10%を超える場合、フェノールの負帯電性 により、経時的な帯電性の低下が見られる。

[0019]

本発明に用いるアルコキシアルキル化ポリアミドは、非架橋状態ではその電気 抵抗が低いため、画像形成時に地肌汚れや現像剤の帯電量の放置低下、温湿度に よる帯電量の変動などの不具合があるため、シリコーン樹脂との架橋構造を形成するための加熱工程により、残留するメトキシ成分を充分に分解する必要がある。こうして得られるキャリアの電気抵抗率は50V/mmにおけるLogRが14以上17以下であり、250V/mmにおける電気抵抗率のLogRが8以上16以下が好ましい範囲である。50V/mmにおける電気抵抗率のLogRが14より小さいと放置時の帯電量低下が大きく、また、温湿度による帯電量の変動が大きい。また、250V/mmにおける電気抵抗率のLogRが16より大きいと、連続印刷時にキャリアのチャージアップによる画像濃度の低下が生じ好ましくない。

[0020]

キャリアの電気抵抗を適正にするために、キャリア被覆層中に導電性物質を含有させることが可能である。ここでいう導電性物質とは、公知の導電性材料を用いることができる。導電性物質の例としては例えば、導電性ZnO、Al等の金属粉、各種の方法で作られた SnO_2 及び種々の元素をドープした SnO_2 、ホウ化物、例えば TlB_2 、 ZnB_2 、 MoB_2 、炭化ケイ素及び導電性高分子(ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリ(パラーフェニレンスルフィド)、ポリピロール)などがあるが、最も好ましくは導電性のカーボンブラックである。なかでも、カーボンブラックは広範囲に抵抗値を得られるために好ましく用いられる。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

また、先に記述したように、被覆層の補強の目的で被覆層中に他の硬質な微粒成分を含有させることができる。これらは、 $0.01\sim20\mu$ mの粒径、好ましくは $0.01\sim10\mu$ mの粒径を有するモース硬度 2 以上の微粒成分であり得る。なかでも金属酸化物、無機酸化物粒子は均一な粒子径で、かつ被覆層の成分であるポリアミドと高い親和性が得られ、著しい被覆層の補強効果を示すため、好ましく用いられる。

こうした微粒子としては、従来公知の材料を単独、もしくは、混合して用いる ことが可能であり、代表的にはシリカ、酸化チタン、アルミナなどがある。

被覆層中に含有させる硬質微粒子の含有量として5%~70%が好ましく、よ



り好ましくは2~40%の範囲である。含有量は用いる微粒子の粒子径、比表面 積によって、適切に選ばれるが、5%未満では被覆層の耐磨耗効果が発現しにく く、70%を超えると、微粒子の脱離が生じやすくなる。

[0022]

本発明で使用することができるキャリア芯材は、重量平均粒径 $10\sim100\mu$ mであって、例えば、鉄、コバルトなどの強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、Li系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Ni-Znフェライト、Baフェライトなどの従来より公知のものが使用できる。本発明の被覆樹脂の形成方法はスプレードライ法、浸漬法、あるいはパウダーコーティング法など公知の方法が使用できる。

[0023]

本発明に使用されるトナーとしては、バインダー樹脂としての熱可塑性樹脂を 主成分とし、着色剤、微粒子、そして帯電制御剤、離型剤等を含むものである。 また、一般公知の粉砕法、重合法等の各種のトナー製法により作製されたトナー を用いることができる。

[0024]

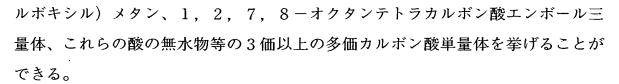
バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレンーpークロルスチレン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーウリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブチレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸共工合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸共工合体、スチレンーマレイン酸共工合体、スチレンーマレイン酸共工合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、



ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または芳香族炭化 水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単 独あるいは混合して使用できる。

[0025]

ポリエステル樹脂としては、アルコールと酸との重縮合反応によって得られ、 例えばアルコールとしては、ポリエチレングリコール、ジエチルグリコール、ト リエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレング リコール、1, 4ープロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4ー ブテンジオールなどのジオール類、1,4ービス(ヒドロキシメチル)シクロへ キサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化 ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化 ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基 で置換した2価のアルコール単量体、その他の2価のアルコール単量体、ソルビ トール、1. 2. 3. 6 - ヘキサンテトロール、1. 4 - サルビタン、ペンタエ リスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、 1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロー ル、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオー ル、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1、3、5ートリヒドロ キシメチルベンゼン等の3価以上の高級アルコール単量体を挙げることができる 。また、ポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えば パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フ マール酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボ ン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価の有機酸単量体、これらの酸 の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸からの二量体、1,2,4-ベ ンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナ フタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4 ーブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカ ルボン酸-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカ



[0026]

さらにエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重縮合物等があり、例えば、エポミックR362、R364、R365、R366、R367、R369(以上、三井石油化学工業社製)、エポトートYD-011、YD-014、YD-904、YD-017(以上、東都化成社製)、エポコート1002、1004、1007(以上、シェル化学社製)等の市販のものがある。

[0027]

着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、ハンザイエローG、ローダミン6Gレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染顔料など、従来公知の染顔料を単独あるいは混合して使用し得る。

[0028]

また、トナーは、通常使用されるトナーと同様に摩擦帯電性を制御する目的で含有せしめる薬剤を含有していても何ら不都合はない。そうした、いわゆる極性制御剤としては、例えばモノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のCo、Cr、Fe、Zn等の金属錯体等を単独または混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。カラートナーに使用される極性制御剤は無色であることが必要であり、極性を有するポリマー型の極性制御性物質は好ましく用いられる。

[0029]

本発明に使用されるトナーには流動性改質剤を添加することができる。流動性 改質剤の例としては、有機樹脂微粒子、金属石鹸など、ポリテトラフロロエチレ ン系フッ素樹脂、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤、或いは酸価セリウム、炭化ケ イ素などの研磨剤、一般に流動性改質の目的に用いられる公知の金属酸化物、代 表的には酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの酸化金属微粒子、およびその表面を疎水化した粒子などである。これらのいずれの微粉末もその表面を疎水化することは流動性の面で優れた効果をもたらす。表面を疎水化処理するためには、例えば、シランカップリング剤やシリル化剤として一般に知られる珪素化合物を粒子表面と接触、反応させることができる。

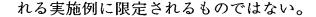
[0030]

疎水化剤としては例えばクロロシラン類としては代表的にトリクロロシラン、 メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エ チルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、プロピ ルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、トリプロピルクロロシランなど アルキルクロロシラン、フェニルクロロシランなど。そのフッソ置換体としてフ ルオロアルキルクロロシラン、パーフルオロアルキルクロロシランの類。シリル アミン類としては、代表的にヘキサメチルジシラザン、ジエチルアミノトリメチ ルシラン、ジエチルアミノトリメチルシランなど。シリルアミド類としては、代 表的にN.O-ビストリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルアセ トアミド、ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミドなど。また、アルコ キシシラン類として、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラ ン、トリメチルアルコキシシラン、エチルジアルコキシシラン、ジエチルアルコ キシシラン、トリエチルアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジ プロピルジアルコキシシラン、トリプロピルアルコキシシランなど、アルキルク ロロシランや、フェニル基を有するフェニルアルコキシシランなど。また、その フッソ置換体としてフルオロアルキルアルコキシシランの類、パーフルオロアル キルアルコキシシランの類、シリコーンオイルとして、ジメチルシリコーンオイ ル、およびその誘導体、フッ素置換体、ジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサ ンなどシロキサンの類など、一般公知の疎水化剤として用いられ化合物が使用で きる。

[0031]

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はここに例示さ



<製造例>

(製造例1)

メトキシメチル化ポリアミド(ナガセケムテック株式会社製、EF30T)1 0部、シラノール含有メチルシリコーン樹脂(SiOH含有量1重量%、MW1 5000)の固形分濃度20wt%トルエン溶液を固形分量10部相当とを混合 、溶解し、さらに酢酸を用いてpH4とし、50 ℃にて3時間還流した。この溶液の固形分量に対して、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシランを1部加え、さらにカーボンブラック(BP2000)5部、メタノール<math>80部、アセトン80部、トルエン80部にて希釈した液体をホモジナイザーで 攪拌、分散して、コート液を得た。この液体の固形分に対して5部のクエン酸を溶解し、流動床乾燥装置にてフェライト芯材(重量平均粒径35 μ m)に対して 塗布し、ナイロンーシリコーン樹脂混合被覆層を設けた。得られた粉体は、210 ℃にて2 時間加熱乾燥し、被覆層厚さ0.6 μ mのキャリアAを得た。

上記キャリア抵抗率は、次の方法により、測定することができる。

図1に示すように、電極間距離 2 mm、表面積 $2 \times 4 \text{ cm}$ の一対の平行平板電極(12a)、(12b)を収容したフッ素樹脂製容器からなるセル(11)にキャリア(13)を充填し、両極間に100 Vの直流電圧を印加し、ハイレジスタンスメーター 4329 A(横川ヒューレットパッカード株式会社製)にて直流抵抗を測定し、電気抵抗率 $LogR\cdot\Omega$ cmを算出する。印加電圧は100 Vおよび500 Vにおける抵抗率を測定した。

このキャリアの電気抵抗率のLogRは14.5 Ω cm(50V/mm)、13.2 Ω cm(250V/mm)であった。

また、キャリアの収率は、目開き63μmのメッシュふるいに作成したキャリアを入れ、これを振動式篩分け器にかけて篩分けし、メッシュを通過したものの割合を測定した。

このキャリアの収率は、86%であった。

[0032]

(製造例2)

製造例1において、3-アミノプロピルトリエトキシシランとすること以外は、すべて同様にしてキャリアBを得た。このキャリアの電気抵抗率のLogRは $14.6\Omegacm(50V/mm)、13.6\Omegacm(250V/mm)$ であった。また、このキャリアの収率は、84%であった。

[0033]

(製造例3)

製造例1において、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシランとすること以外は全て同様にしてキャリアCを得た。このキャリアの電気抵抗率のL o g R は 1 4. 1 Ω c m (5 0 V/mm)、1 3. 8 Ω c m (2 5 0 V/mm) であった。 また、このキャリアの収率は、7 7%であった。

[0034]

(製造例4)

[0035]

(製造例5)

[0036]

(製造例6)

製造例4において、メトキシメチル化ポリアミド固形分13部、シラノール型 メチルフェニルシリコーン樹脂の固形分7部とする以外は全て同様にしてキャリ アFを得た。このキャリアの電気抵抗率のLogRは14.0Ωcm (50V/



mm)、13.0 Ω cm(250V/mm)であった。また、このキャリアの収率は84%であった。

[0037]

(製造例7)

[0038]

(製造例8)

製造例 4 において、さらにテトラブトキシメチル化ベンゾグアナミンのトルエン、ブタノール混合溶液の固形分量 2 部相当を添加し、同様に被覆層を形成してキャリア粒子Hを得た。このキャリアの電気抵抗率のL o g R は 1 5 . 2 Ω c m (5 0 V/mm)、1 3 . 9 Ω c m (2 5 0 V/mm) であった。また、このキャリアの収率は 8 8 %であった。

[0039]

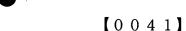
(製造例9)

製造例 6 において、クエン酸に代えてアジピン酸を用いる以外はすべて同様にしてキャリア I を得た。このキャリアの電気抵抗率のL o g R は 1 4 . 5 Ω c m (5 0 V/m m)、1 3 . 9 Ω c m (2 5 0 V/m m)であった。またこのキャリアの収率は 8 4 %であった。

[0040]

(製造例10)

製造例 7 において、コート液に疎水性シリカR 9 7 2 を樹脂固形分に対し 2 部添加し、ホモジナイザーで 2 0 分間分散して得られたコート液を用いて、被覆層を形成する以外はすべて同様にしてキャリア J を得た。このキャリアの電気抵抗率の L o g R は 14 . 6 Ω c m (5 0 V/mm)、 1 4 . 3 Ω c m (2 5 0 V/mm) であった。また、このキャリアの収率は 8 7 %であった。



(製造例11)

製造例 8 において、コート液にさらに粒子径 0. 3 ミクロンのアルミナ微粒子を樹脂固形分に対し 1 部添加し、これをホモジナイザーで同様に分散して得られたコート液を用い、被覆層を形成する以外はすべて同様にしてキャリア K を得た。このキャリアの電気抵抗率のL og R は 1 5. 4 Ω cm(5 0 V/mm)、1 3. 6 Ω cm(2 5 0 V/mm)であった。またこのキャリアの収率は 8 8 %であった。

[0042]

(製造例12)

製造例 1 において、3-(2-rミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシランを用いないこと以外は、すべて同様にしてキャリアLを得た。このキャリアの電気抵抗率のL o g R は 1 4. 0 Ω c m(5 0 V/mm)、1 3. 5 Ω c m(2 5 0 V/mm)であった。また、このキャリアの収率は 5 6 %であった。

[0043]

(製造例13)

製造例 1 において、シリコーン樹脂を用いない以外はすべて同様にしてキャリアMを得た。このキャリアの電気抵抗率のL o g R は 1 3 . 6 Ω c m (5 0 V/m m)、1 2 . 4 Ω c m (2 5 0 V/m m) であった。またこのキャリアの収率は 6 2 %であった。

[0044]

(製造例14)

製造例 1 において、2 0 0 \mathbb{C} での追加熱をせずに、キャリア粒子を得た。このキャリアNの電気抵抗率のL o g R $tilde{u}$ $tilde{u}$ ti

[0045]

(製造例15)

メトキシメチル化ポリアミド(ナガセケムテック株式会社製、EF30T)1 0部、レゾール型フェノール樹脂(住友ベークライト、PR51283)の固形 分2部をメタノール80部に溶解し、さらに酢酸を用いてpH4とし、50℃にて3時間還流した。この溶液の固形分量に対して、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシランを1部加え、さらにカーボンブラック(BP2000)5部、疎水性シリカ微粒子(R9725部、日本アエロジル社)を加え、さらに、メタノール80部、アセトン80部で希釈た液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。以下、製造例1と同様にしてキャリア〇を得た。このキャリアの電気抵抗率のLogRは13.7Ωcm(50V/mm)、12.9Ωcm(250V/mm)であった。またこのキャリアの収率は82%であった。

[0046]

「実施例1]

製造例1で作成したキャリアA93部とIPSIO Color8000用黒トナー7部を混合し、現像剤とし、これをIPSIO Color8000に装填して、画像面積率12%、文字画像チャートを用いて10万枚の連続プリント試験を行なった。

試験開始時、および、連続プリント終了時の現像剤を少量抜き出し、この現像 剤中のキャリアの帯電量を測定した。また、10万枚プリント終了時の画像の地 肌汚れ、現像剤の帯電量を同様に評価した。

現像剤の帯電量は、現像装置のスリーブ上から少量の現像剤を採取し、公知の ブローオフ法に基づいて行なった。

キャリアの膜厚の測定は、キャリアを破砕し、走査型電子顕微鏡で観察して求めた。

地肌汚れの評価は目視評価で4段階の評価とした。

被覆層均一性は、SEM観察像から目視評価し、4段階で評価した。

スペント量は、現像剤から分離したキャリア1gをMEK、トルエンの1:1 混合溶液10gに溶解し、その上澄み液を分光光度計にて320nm~700nmの吸光度を測定し、その平均の吸光度を評価した。

評価結果を表 2 に示す。表中記載の記号は◎:大変良好、○:良好、△:若干不良、×:不良(×は許容不可のレベル)とした。

[0047]

[実施例2~11、比較例1~4]

実施例1においてキャリアAに換えてキャリア $B\sim O$ をそれぞれ用いて(表1参照)、同様に現像剤とし、画像評価を行なった。結果を同様に表2に示す。

[0048]

【表2-1】

	使用	キャリア	初期現像剤	初期	連続プリント後
	キャリア	製品	帯電量	地肌汚れ	現像剤帯電量
		収率 (%)	(- μ C/g)		(- μ C/g)
実施例1	キャリアA	86	35.4	0	25.7
実施例 2	キャリアB	84	33.7	©	27.6
実施例3	キャリア C	77	31.5	©	25.4
実施例 4	キャリアD	85	33.2	©	26.2
実施例 5	キャリアE	86	25.8	0	21.9
実施例6	キャリアF	84	36.8	©	28.9
実施例 7	キャリア G	84	39.6	©	35.9
実施例8	キャリア H	88	38.2	©	34.9
実施例9	キャリアI	84	34.8	0	34.4
実施例 10	キャリアJ	87	37.6	0	40.1
実施例 11	キャリア K	88	36.2	©	37.3
比較例1	キャリアL	56	26.1	©	18.9
比較例 2	キャリアM	62	30.6	0	17
比較例3	キャリアN	87	31.4	Δ	12.1
比較例4	キャリア〇	82	21.9	0	15.4

[0049]

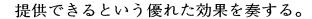


	連続プリント後	40°C ⋅ 90%	被覆層	1週間放置後	スペント量
	地肌汚れ	Rh 下帯電量	磨耗率	現像剤帯電量	(%)
		(- μ C/g)	(%)	(-μ C/g)	
実施例 1	©	23.2	20	21.7	82.6
実施例 2	©	23.3	18	21.1	82.8
実施例3	©	21.2	17	19.6	82.6
実施例4	©	18.4	12.5	21.3	79.4
実施例 5	©	21	13.5	19.7	84.2
実施例6	©	26.1	15	22.1	83.4
実施例 7	©	29.8	7	28	85.7
実施例8	©	27.2	9	22.2	84.5
実施例 9	©	32.1	8	27.7	83.3
実施例 10	©	32.4	2	31.8	82.1
実施例 11	©	31.4	1	30.3	87.6
比較例1	0	8.1	25	9.2	82.1
比較例 2	×	5.2	65	3.9	64
比較例3	×	3.9	70	1.8	48.2
比較例 4	×	12.5	9	12.5	71.4

[0050]

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明によると被覆層のアルコキシアルキル化ポリアミドおよびそれと相互に反応性を有する樹脂を用いた被覆層を設けたキャリアによって、被覆層の帯電性、磨耗性に優れたキャリアが提供される。さらに、用いる樹脂をシラノールおよびまたは加水分解可能な基を有するシリコーン樹脂とし、アミノシランカップリング剤を加え、コート後の加温工程で触媒を作用させることにより、帯電の耐久性、使用環境による変化を低減することが可能となり、信頼性に優れ、さらに生産性向上が可能なキャリアを



【図面の簡単な説明】

図1】

本発明の製造例で用いたキャリアの抵抗率を測定した装置である。

【符号の説明】

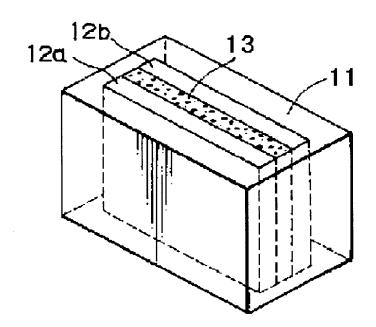
- 11 セル
- 12a 電極
- 12b 電極
- 13 キャリア



【書類名】

図面

【図1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に亘り安定した帯電付与能力を有し、かつ、被覆層の耐摩耗性や、磁性を有する微粉体と被覆層との接着性に優れ、コートキャリアの製品収率も高く、トナー組成物のスペントによる帯電変動のない静電潜像現像用キャリアを提供することにあり、また、帯電性の環境変動、放置帯電量低下を抑制し、さまざまな使用環境においても画像濃度変動、地肌汚れ、トナーによる機内汚染などの不具合がなく、良質な画像を得ることができる静電潜像現像用キャリアを提供することにある。さらに、この静電潜像現像用キャリアを用いた静電潜像用現像剤、およびプロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 磁性を有する芯材表面に被覆層を有し、該被覆層が(i)N-アルコキシアルキル化ポリアミドと、(ii)少なくともシラノール基およびまたは加水分解可能な基を有するシリコーンを含む前記N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な1種類以上の樹脂と、(iii)アミノシランカップリング剤の混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【選択図】 なし

特願2003-082136

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 株式会社リコー